

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 9 月 12 日 (12.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/070131 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 31/24, 31/06, 33/00, C07C 67/343, 69/618, 69/757, 69/738, 1/32, 15/14, C07D 333/08, C07B 61/00
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 修 (KOBAYASHI, Shu) [JP/JP]; 〒101-0064 東京都千代田区猿楽町 1-6-6-702 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/01298
- (74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒150-0042 東京都渋谷区宇田川町 37-10 麻仁ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2002 年 2 月 15 日 (15.02.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (81) 指定国 (国内): US.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (30) 優先権データ:
特願 2001-59742 2001 年 3 月 5 日 (05.03.2001) JP
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MICROENCAPSULATED METAL CATALYST

(54) 発明の名称: マイクロカプセル化金属触媒

(57) Abstract: A microencapsulated Group VIII metal catalyst which is stable even in air, easy to recover, and reutilizable. It comprises a polymer having side chains each comprising an aromatic substituent and, encapsulated in the polymer, a metal catalyst comprising a Group VIII metal.

(57) 要約:

空気中でも安定であり、回収が容易で再利用も可能な第 VIII 族金属触媒系として、側鎖に芳香族置換基を有する高分子中に第 VIII 族の金属を有する金属触媒が内包されているマイクロカプセル化金属触媒を提供する。

WO 02/070131 A1

明 細 書

マイクロカプセル化金属触媒

技術分野

この出願の発明は、マイクロカプセル化金属触媒に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、様々な有機合成反応に用いられる触媒であって、空气中で安定で、再利用可能なマイクロカプセル化金属触媒に関するものである。

背景技術

鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、白金 (Pt) 等の第 VIII 族金属を有する金属触媒は、有機合成において様々な変換反応を起こすことから、有用性の高い触媒系として知られている。しかし、これらの第 VIII 族金属触媒は、いずれも高価である上、空気との接触により劣化する、再生が不可能である等の様々な問題点を有するのが実情である。そこで、これらの問題を解決するものとして、触媒を固定化することが検討され、様々な高分子固定化金属触媒に関して多くの報告がなされている。具体的には、アリル置換反応 (J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 7779; J. Org. Chem. 1983, 48, 4179 他)、オリゴメリゼーション (J. Org. Chem. 1989, 54, 2726; J. Catal. 1976 44, 87; J. Organomet. Chem. 1978, 153, 85 他)、脱カルボキシル化反応 (J. Mol. Catal. 1992, 74, 409)、水素化反応 (Inorg. Chem. 1973, 12, 1465 他)、異性化反応 (J. Org. Chem. 1978, 43, 2958 他)、テロメリゼーション (J. Org. Chem. 1981, 46, 2356)、および Mizoroki-Heck 反応 (Fundam. Res. Homogeneous Catal. 1973,

3, 671; J. Organomet. Chem. 1978, 162, 403 他) 等に有効に作用する高分子固定化金属触媒が報告されている。

しかし、これまでに知られている種々の触媒系では、高分子に固定化することにより、触媒の安定性は向上したものの、高分子固定化金属触媒の回収率および再利用性は十分とはいい難かったのが実情である。

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、空気中でも安定であり、回収が容易で再利用も可能な、新しい第 VIII 族金属触媒系を提供することを課題としている。

発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、まず第 1 には、側鎖に芳香族置換基を有する高分子中に、第 VIII 族の金属を有する金属触媒が内包されていることを特徴とするマイクロカプセル化金属触媒を提供する。

第 2 には、この出願の発明は、側鎖に芳香族置換基を有する高分子が、スチレン単位を有する高分子である請求項 1 のマイクロカプセル化金属触媒を、また、第 3 には、金属触媒が、次の一般式 (1)



(ただし、M は第 VIII 族金属を示す) で表されるトリフェニルホスフィン金属触媒である前記のいずれかのマイクロカプセル化金属触媒を提供する。

さらに、第 4 には、この出願の発明は、第 VIII 族金属がパラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウムおよび白金のうちの少

なくとも 1 種である前記のいずれかのマイクロカプセル化金属触媒を提供する。

この出願の発明は、第 5 には、前記のいずれかのマイクロカプセル化金属触媒の存在下で C-求核剤とアリルカーボネートを反応するアリル化反応方法を、また、第 6 には、前記のいずれかのマイクロカプセル化金属触媒の存在下で C-求核剤とアリルアセテートを反応するアリル化反応方法を、第 7 には、前記のいずれかのマイクロカプセル化金属触媒の存在下でホウ酸化合物とアリールブロミドを反応するカップリング反応方法を提供する。

さらに、この出願の発明は、第 8 には、反応が、マイクロカプセル化金属触媒と外部配位子の存在下で行われることを前記第 5、第 6 および第 7 の発明の反応方法の態様として提供する。

そして、第 9 には、この出願の発明は、前記のいずれかのマイクロカプセル化金属触媒とキラル配位子の存在下で C-求核剤とアリルカーボネートを反応する不斉合成反応方法をも提供する。

発明を実施するための最良の形態

発明者らは、これまでに、従来報告されているものとは全く異なる高分子固定化金属触媒として、マイクロカプセル化スカンジウムメタンスルホン酸塩 (MC Sc(OTf)₃) (J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 2985) とマイクロカプセル化オスミウムテトラオキシド (MC OsO₄) (J. Org. Chem. 1998, 63, 6094; J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 11229) を報告している。これらの触媒系は、高分子側鎖の芳香族置換基の π 電子と触媒の空の電子軌道が相互作用することにより、触媒を高分子に固定化するというものであった。発明者らは、これら Sc や Os とは原子構造や酸化状態の全く異なる金属を有する

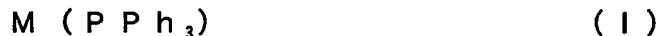
触媒、とくに第 VIII 族金属触媒について、同様の機構で高分子に固定化させることを目標としてさらなる鋭意研究を進め、本願発明に至ったものである。

すなわち、この出願の発明のマイクロカプセル化金属触媒では、第 VIII 族金属を有する金属触媒が、側鎖に芳香族置換基を有する高分子中に内包されており、空気や水分による触媒の劣化が起こり難く、回収や再利用が容易となる。

この出願の発明のマイクロカプセル化金属触媒において、側鎖に芳香族置換基を有する高分子は、どのようなものであってもよく、その主鎖骨格、側鎖の構造、立体規則性や分子量等はとくに限定されない。一般に金属触媒の内包を阻害せず、マイクロカプセル構造を形成できるものであればよい。好ましくは、側鎖としてフェニル基を有する高分子、より好ましくは、ポリスチレン単位を有する高分子である。このような高分子は、ポリスチレンのホモポリマーであってもよいし、スチレン単位と 1 種以上の他のモノマー単位を有するコポリマーであってもよく、さらには、ポリスチレンと他のホモポリマーまたはコポリマーの混合ポリマーであってもよい。もちろん、前記のフェニル基は適宜な有機基を有するものであってもよい。

また、この出願の発明のマイクロカプセル化金属触媒において、金属触媒は、第 VIII 族の金属、すなわち、鉄 (Fe)、ルテニウム (Ru)、オスミウム (Os)、コバルト (Co)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、ニッケル (Ni)、パラジウム (Pd) および白金 (Pt) のいずれかを有するものであればよく、とくに限定されない。これらの金属触媒は、金属の化合物として各種のものであってよく、錯体化合物、有機金属化合物、無機塩、あるいは有機塩等であっ

てよい。錯体化合物としては、オレフィンやジオレフィン等と金属とのオレフィン系錯体、ホスフィンやジホスフィンノエタン等と金属とのホスフィン系錯体、アミンやジアミンあるいはピペリジン等と金属のアミン系錯体等が考慮される。好ましくは、次の一般式 (1)



(ただし、Mは第VIII族金属を示す)で表されるトリフェニルホスフィン金属触媒とする。このとき、トリフェニルホスフィンを構成するフェニル基は、許容される各種の有機基を有していてもよい。このようなトリフェニルホスフィン金属触媒が様々な有機合成反応において有効に作用することについては、数多くの報告がなされている。

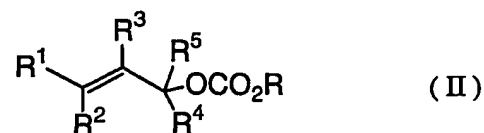
さらに、この出願のマイクロカプセル化金属触媒において、第VIII族金属は前記のいずれのものであってもよいが、とくにルテニウム(Ru)、パラジウム(Pd)、および白金(Pt)が好ましい。

以上のとおりのマイクロカプセル化金属触媒は、側鎖に芳香族置換基を有する高分子中に第VIII族金属が内包されていればよく、その製造方法はとくに限定されない。医薬品等の分野で研究、報告されている様々な手法を用いることができるが、具体的に、側鎖に芳香族置換基を有する高分子の溶液に金属触媒を溶解し、攪拌、冷却した後、金属触媒が分散導入された高分子の貧溶媒を添加し、膨潤した高分子を硬化してマイクロカプセルとする公知の方法 (Microcapsules and Nanoparticles in Medicine and Pharmacy; CRC Press: Boca Raton, 1992) が適用されることは、発明者等によって既に報告されている(J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 2985)。

さらに、この出願の発明のマイクロカプセル化金属触媒は、金属触媒が高分子中にどのような形態で内包されているものであってもよい。例えば、高分子からなるカプセル中に物理的に包埋されていても、高分子の主鎖や側鎖そのもの、あるいはその置換基と金属の電子的相互作用によって固定化されていてもよい。実際には、第VIII族金属触媒は、高分子により物理的に包埋されると同時に、高分子側鎖の芳香族置換基の π 電子と第VIII族金属触媒の空の電子軌道間の相互作用によって固定化されているものと推察される (J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 2985)。

さらに、この出願の発明は、以上のとおりのマイクロカプセル化金属触媒を用いることを特徴とする種々の化学反応をも提供する。具体的には、C-求核剤とアリルカーボネートを反応するアリル化反応や不斉合成反応の方法、C-求核剤とアリルアセテートを反応するアリル化反応の方法、ホウ酸化合物とアリールプロミドを反応するカップリング反応の方法が挙げられる。

アリル化反応では、例えば次の一般式 (II)

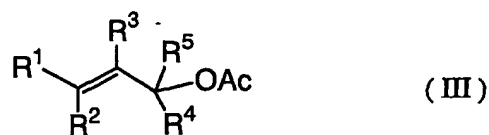


(ただし、Rはアルキル基であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は水素原子または置換基を有していてもよい炭化水素基である) で表されるアリルカーボネートと β -ケトエステルをこの出願の発明のマイクロカプセル化金属触媒の存在下で反応することによりアリル化生成物が得られる。このとき、使用される溶媒の種類は限定されず、種々の有機溶媒から出発物質を溶解できるものが適宜選択できる。ま

た、この反応において、マイクロカプセル化金属触媒の量は出発物質の量や濃度に応じて選択でき、とくに限定されない。好ましくは、マイクロカプセル化金属触媒の量を 0.01~0.5mmol とする。

このようなアリル化反応は、また、外部配位子の存在下で特に促進され、高収率で生成物を与えるものである。このとき、添加する外部配位子はどのようなものであってもよいが、好ましくは、高分子に内包されている第 VIII 族金属触媒の配位子と同一のものをを用いる。一方、外部配位子がキラルな配位子の場合には、アリルカーボネートとβ-ケートエステルの反応により高いエナンチオマー選択性で不斉合成が進行する。これら、外部配位子の量はとくに限定されないが、マイクロカプセル化金属触媒の 1/2~2 倍モル程度とすることにより、生成物の収率とマイクロカプセル化金属触媒の回収率が高くなり、好ましい。

一方、アリルアセテートのアリル化反応では、例えば次の一般式 (III)



(ただし、 $R^1 \sim R^5$ は水素原子または置換基を有していてもよい炭化水素基である) で表されるアリルアセレートとβ-ケートエステルをこの出願の発明のマイクロカプセル化金属触媒の存在下で反応することによりアリル化が起こる。このとき、使用される溶媒の種類やマイクロカプセル化金属触媒の量は前記のとおりである。さらに、このようなアリル化反応では、アリル化反応と同様に、外部配位子が共存することにより、特に高い収率で生成物が

得られる。このとき、添加する外部配位子はどのようなものであってもよいが、好ましくは高分子に内包されている第VIII族金属触媒の配位子と同一のものとする。また、外部配位子の量についても、前記のとおりとすることが好ましい。さらに、このようなアリル化反応では、反応をより促進させるために、反応液中に出発物質やマイクロカプセル化金属触媒以外の酸や塩基、あるいは有機塩等の物質を添加してもよい。

この出願の発明のマイクロカプセル化金属触媒は、また、カップリング反応を促進するものでもある。次の一般式(IV)



(ただし、R'は置換基を有していてもよい炭化水素基を示す)に示されるホウ酸化合物とアリアルブロミドをこの出願のマイクロカプセル化金属触媒の存在下で反応することにより、カップリングが高い収率で起こる。このようなカップリング反応において、使用される溶媒の種類やマイクロカプセル化金属触媒の量は前記のとおりである。さらに、このようなカップリング反応では、前記のアリル化反応と同様に、外部配位子が共存することによりとくに高い収率で生成物が得られる。このとき、添加する外部配位子はどのようなものであってもよく、例えばトリーオートリルホスフィン等が例示される。このような外部配位子の量については、前記の各反応と同様に、とくに限定されないが、マイクロカプセル化金属触媒の1/2～2倍モル程度とすることが好ましい。

以下、実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、この発明は以下の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

実施例

<実施例 1> マイクロカプセル化トリフェニルホスフィンパラジウム触媒 (MC Pd(PPh₃)) の製造方法

ポリスチレン (1.000g) を 40℃ のシクロヘキサン (20mL) に溶解し、この溶液にテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (Pd(PPh₃)₄, 0.20g) をコアとして添加し、溶解した。この混合液を 1 時間同温度で溶液の色が褐色から黒色に変化するまで攪拌した。混合液を 0℃ までゆっくりと冷却したところ、高分子が分散されたコアを包埋し、相分離が生じることが確認された。

さらに、ヘキサン (30mL) を加え、カプセル壁を硬化させた。溶液を室温で 12 時間静置した後、カプセルをアセトニトリルで数回洗浄し、室温で 24 時間乾燥させた。洗浄によりトリフェニルホスフィン (PPh₃) 3 当量が回収され、1 当量分がマイクロカプセル中に留まった。

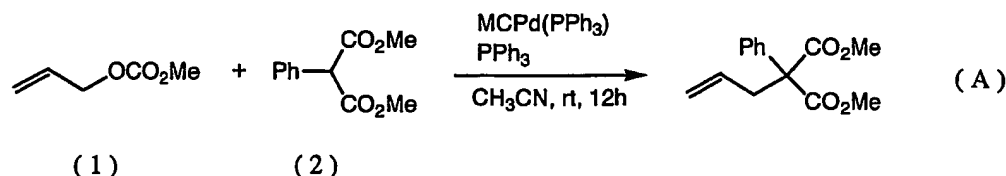
触媒含有マイクロカプセルの ³¹P 膨潤樹脂マジックアングルスピニング (SR-MAS) NMR よりパラジウムに配位した PPh₃ として、1 つのピークのみが確認された。したがって、触媒は、Pd(PPh₃) としてカプセルに取込まれたことが示唆された。

なお、高分子担体から金属を分離することなく直接樹脂の構造を解析できる SR-MAS NMR を用いた解析方法の有効性は、これまでに発明者らによって開発された架橋ポリスチレン系樹脂を用いた各種の固相反応によって既に示されている (Mol. Online 1998, 2, 35; Tetrahedron Lett. 1998, 39, 7345; Tetrahedron Lett. 1998, 39, 9211; Tetrahedron Lett. 1999, 40, 1341; J. Comb. Chem. 1999,

1, 371; Heterocycles 2000, 52, 1143; H. Comb. Chem. 2000, 2, 438)。

＜実施例 2＞ MC Pd(PPh₃) を用いたアリル化反応

実施例 1 で製造された MC Pd(PPh₃) を用いて、次の化学式 (A) に従ってアリルメチルカーボネート (化合物 1) とジメチルフェニルマロネート (化合物 2) を反応した。



MC Pd(PPh₃) のみを 20mol% 添加したところ、反応は上手く進行しなかった。そこで、PPh₃ を外部配位子として添加したところ、反応はスムーズに進行した。

同様の反応を PPh₃ の添加量を変えて行い、触媒を再利用して繰り返した。結果を表 1 に示した。

表 1

MC Pd(PPh ₃) mol%	PPh ₃ mol%	収率(触媒回収率) %		
		1回目	2回目	3回目
20	0	0	—	—
20	10	94 (quant)	61 (99)	30 (99)
20	20	83 (quant)	90 (quant)	84 (quant)*
20	40	92 (quant)	81 (99)	77 (quant)

* 4回目: 94 (quant)、5回目: 83 (quant)

表より、外部配位子 (PPh₃) の量を 20mol% 使用した際に、触媒の回収と再利用を 5 回繰り返した後も、初期と同等の高い収率で生成物が得られることが示された。

＜実施例 3＞ MC Pd(PPh₃)を用いた C-求核試薬とアリルカーボネートのアリル化反応

化合物 1 (0.55mmol)、化合物 (0.5mmol)、PPh₃ (0.1mmol) および MC Pd(PPh₃) (0.1mmol, 20mol%) をアセトニトリル (5mL) 中で混合し、室温にて 12 時間攪拌した。エタノールを加え、反応をクエンチした後、MC Pd(PPh₃) を濾過し、エタノールとアセトニトリルで洗浄し、乾燥した。濾液を減圧下で除去し、粗生成物を TLC にて精製したところ、生成物を 83% の収率で得た。また、回収された MC Pd(PPh₃) は、活性が低下することなく繰り返し使用できた。(反応番号 1)

表 2 に種々の C-求核試薬とアリルカーボネートの反応をまとめた。

反応 番号	アリル カーボネート	求核試薬	生成物	収率 (%)
1	1	2		83
2	1			86
3	1			60
4		2		69
5		2		92
6	4			79
7		2		64

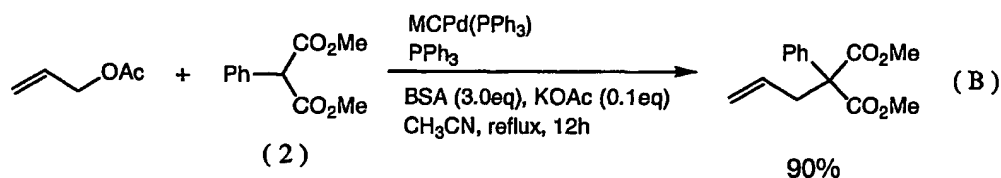
各種マロン酸塩とβ-ケトエステルはいずれも反応し、対応するアリル化物を高収率で与えた。一方、エチルアセトアセテートと(E)-シンナミルメチルカーボネート(化合物4)の反応により、E/Z立体異性体(E/Z=64/36)が得られた(反応番号6)が、化合物2と化合物4の反応(反応番号5)および

化合物 2 と (Z) -カーボネート (化合物 5) の反応 (反応番号 7) では E 異性体のみが得られた。

触媒の回収率は、いずれの場合にも定量的で、回収された触媒は再利用できた。

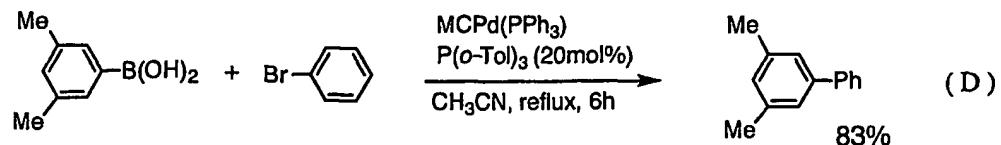
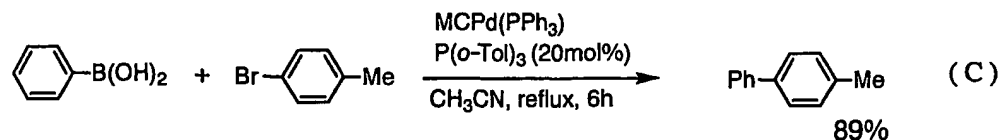
<実施例 4> MC Pd(PPh₃) を用いたアリルアセテートのアリル化反応

次の化学式 (B) に示されるとおり、実施例 2 で示した化合物 2 を MC Pd(PPh₃)、PPh₃、N, O-ビス (トリメチルシリル) アセトアミド (BSA)、および触媒量の酢酸カリウムの存在下でアリルアセレートと反応し、対応する生成物を 90% の収率で得た。



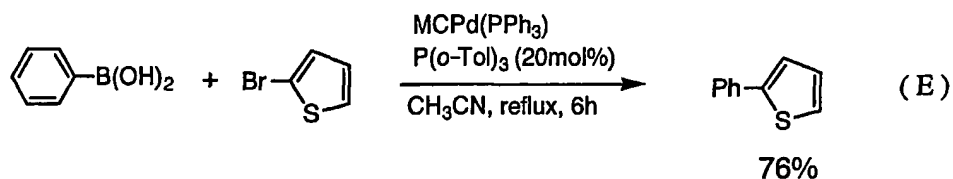
<実施例 5> MC Pd(PPh₃) を用いたカップリング反応

種々のホウ酸化合物とアリールブロミドを MC Pd(PPh₃) の存在下で反応したところ、化学式 (C) および (D) に示されるように、高収率で生成物が得られた。



また、化学式 (E) に示されるように、アリールブロミドの代

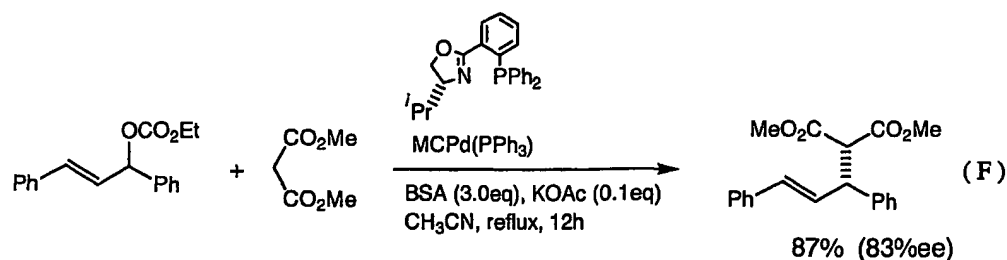
わりの 2-ブロモチオフェンを用いた場合にも、反応は進行し、高収率で生成物を与えた。



これらのカップリング反応では、トリ-*o*-トリルホスフィン (P(o-Tol)_3) を外部配位子として用いることにより、高い収率と $\text{MC Pd(PPh}_3\text{)}$ の回収率が得られた。

<実施例 6> $\text{MC Pd(PPh}_3\text{)}$ を用いた不斉合成反応

次の化学式 (F) に示したとおり、1,3-ジフェニル-2-プロペン-1-イルエチルカーボネート (1.0 equiv) とジメチルマロネート (3.0 equiv.) を、アセトニトリル中 $\text{MC Pd(PPh}_3\text{)}$ (20mol%)、2-(*o*-ジフェニルホスフィノフェニル)-(4*R*)-イソプロピルオキサゾリン (20mol%)、BSA (3.0 equiv.) および酢酸カリウム (0.1 equiv.) 存在下で還流し、反応させたところ、87% の収率と 83% ee の光学純度で生成物が得られた。



産業上の利用可能性

以上詳しく説明したとおり、この発明によって、種々の有機反

応を促進し、高い収率で生成物を与える第VIII族金属触媒を固定化した、空気中での高い安定性と、反応後の回収性および再利用性を有するマイクロカプセル化金属触媒が提供される。

請求の範囲

1. 側鎖に芳香族置換基を有する高分子中に、第VIII族の金属を有する金属触媒が内包されていることを特徴とするマイクロカプセル化金属触媒。

2. 側鎖に芳香族置換基を有する高分子が、スチレン単位を有する高分子である請求項1のマイクロカプセル化金属触媒。

3. 金属触媒が、次の一般式(1)



(ただし、Mは第VIII族金属を示す)で表されるトリフェニルホスフィン金属触媒である請求項1または2のいずれかのマイクロカプセル化金属触媒。

4. 第VIII族金属がパラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウムおよび白金のうちの少なくとも1種である請求項1ないし3のいずれかのマイクロカプセル化金属触媒。

5. 請求項1ないし4のいずれかのマイクロカプセル化金属触媒の存在下でC-求核剤とアリルカーボネートを反応することを特徴とするアリル化反応方法。

6. 請求項1ないし4のいずれかのマイクロカプセル化金属触媒の存在下でC-求核剤とアリルアセテートを反応することを特徴とするアリル化反応方法。

7. 請求項1ないし4のいずれかのマイクロカプセル化金属触媒の存在下でホウ酸化合物とアリールブロミドを反応することを特徴とするカップリング反応方法。

8. 反応は、マイクロカプセル化金属触媒と外部配位子の存在下で行われる請求項5ないし7の反応方法。

9. 請求項 1 ないし 4 のいずれかのマイクロカプセル化金属触媒とキラル配位子の存在下で C-求核剤とアリルカーボネートを反応することを特徴とする不斉合成反応方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J31/24, 31/06, 33/00, C07C67/343, 69/618, 69/757, 69/738,
1/32, 15/14, C07D333/08, C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS):MAIKUROKAPUSERU*SHOKUBAI*

[HAKKINZOKU+KIKINZOKU+TETSUZOKU+KOBAYASHIOSAMU] (in Japanese)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 61-133202 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 20 June, 1986 (20.06.86), Claims; descriptions; page 2, lower left column, lines 3 to 8; page 3, upper right column, lines 3 to 15; example 2 (Family: none)	1, 2, 4 3
X	EP 300643 A2 (Dow Corning Corp.), 25 January, 1989 (25.01.89), Claim 3, descriptions; page 4, lines 36 to 38, 44 to 49; page 6, line 58 to page 7, line 4; examples 1, 3 & JP 64-45468 A Claim 3; descriptions; page 5, lower left column, lines 5 to 9, line 18 to lower right column, line 10, page 8, upper right column, line 17 to lower left column, line 5; examples 1, 3 & AU 1914388 A & US 4766176 A & BR 8803632 A & CA 1306572 A	1, 2, 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 April, 2002 (10.04.02)	Date of mailing of the international search report 23 April, 2002 (23.04.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01298

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 940170 A2 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. et al.), 08 September, 1999 (08.09.99), Claims 1, 3; descriptions; page 3, Par. No. [0028]; page 9, Par. Nos. [0050] to [0051]; example 1 & JP 11-314038 A Claims 1, 3; descriptions; page 3, column 4, Par. No. [0021]; page 9, column 15, Par. No. [0055] to column 16; Par. No. [0056]; example 1	1,2 5-9
P,X	Ryo AKIYAMA and another, "Micro Capsule Ka Palladium Shokubai no Kaihatsu", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yoko Shu, 15 March, 2001 (15.03.01), Vol.79, No.2, page 1141	1-8
P,X	Ryo AKIYAMA et al., Microencapsulated Palladium Catalysts: Allylic Substitution and Suzuki Coupling Using a Recoverable and Reusable Polymer-Supported Palladium Catalyst, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 17 September, 2001 (17.09.01), Vol.40, No.18, pages 3469 to 3471	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J 31/24, 31/06, 33/00,
C07C 67/343, 69/618, 69/757, 69/738, 1/32, 15/14,
C07D 333/08, C07B 61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J 21/00 - 38/74, C07B 61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル (JOIS) : マイクロカプセル*触媒* [白金族+貴金属+鉄族+小林修]

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 61-133202 A(工業技術院長)1986.06.20, 特許請求の範囲, 明細書第2頁左下欄第3~8行, 第3頁右上欄第3~15行, 実施例2(ファミリーなし)	1, 2, 4
A		3
X	EP 300643 A2(DOW CORNING CORPORATION)1989.01.25, 請求項3, 明細書第4頁第36~38行, 同頁第44~49行, 第6頁第58行 ~第7頁第4行, 実施例1, 3&JP 64-45468 A, 請求項3, 明細書第 5頁左下欄第5~9行, 同欄第18行~同頁右下欄第10行, 第8頁右上欄 第17行~左下欄第5行, 実施例1, 3&AU 1914388 A&US 47661 76 A&BR 8803632 A, CA 1306572 A	1, 2, 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.04.02

国際調査報告の発送日

23.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 940170 A2(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. et al.)1999.09.08, 請求項1, 3, 明細書第3頁第28段落, 第9頁第50～51段落,	1, 2
A	実施例1&JP 11-314038 A, 請求項1, 3, 明細書第3頁第4欄第21段落, 第9頁第15欄第55段落～第16欄第56段落, 実施例1	5-9
P, X	秋山 良, 他1名, マイクロカプセル化パラジウム触媒の開発, 日本化学会講演予稿集, 2001.03.15, 第79巻, 第2号, p. 1141	1-8
P, X	AKIYAMA Ryo, et al., Microencapsulated Palladium Catalysts: Allylic Substitution and Suzuki Coupling Using a Recoverable and Reusable Polymer-Supported Palladium Catalyst, Angew.Chem.,Int.Ed.Engl., 2001.09.17, Vol. 40, No. 18, p. 3469～3471	1-9